

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

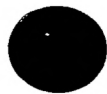
Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

**Important !** Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

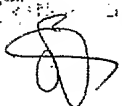
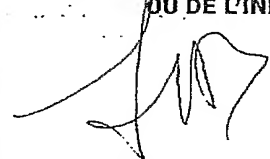
DR 540 W / 190600

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>24 décembre 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>03 15381</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>24 DEC. 2003</b> PAR L'INPI		<b>2</b> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> Madame Sophie PLAISANT DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE - USINOR Immeuble "La Pacific" - La Défense 7 TSA 10001 F - 92070 LA DEFENSE CEDEX	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) USI 03/055			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____	
<b>3</b> <b>TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> TRAITEMENT DE SURFACE PAR HYDROXYSULFATE			
<b>4</b> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>5</b> <b>DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
Nom ou dénomination sociale		USINOR	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Immeuble "La Pacific" - La Défense 7 - 11/13 Cours Valmy	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		01 41 25 97.43	
N° de télécopie (facultatif)		01 41 25 87 54	
Adresse électronique (facultatif)		nathalie.bertiaux@arcelor.com	

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE		24 décembre 2003	
LIEU		75 INPI PARIS F	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		03 15381	
DB 540 W / 190600			
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		USI 03/055	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		PLAISANT	
Prénom		Sophie	
Cabinet ou Société		DIRECTION DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE - USINOR	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		15/04/2002	
Adresse	Rue	Immeuble "La Pacific" - La Défense 7 - TSA 10001	
	Code postal et ville	92070	LA DEFENSE CEDEX
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)		01 41 25 87 54	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Sophie PLAISANT		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention concerne l'utilisation d'une solution de traitement pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages. Elle concerne également un procédé de lubrification d'une telle tôle revêtue.

5 Les tôles d'acier revêtues de zinc ou de ses alliages sont couramment utilisées dans le domaine automobile et de l'industrie en général, car elles présentent une excellente résistance à la corrosion. Cependant, ces tôles d'acier zinguées présentent un certain nombre de difficultés lorsque qu'on les met en forme, par exemple par emboutissage, pour fabriquer des pièces.

10 Habituellement afin de conférer aux tôles d'aciers zinguées de meilleures propriétés tribologiques, on applique sur leur surface un film d'huile de lubrification qui facilite la mise en forme.

Cependant, malgré l'application d'un film d'huile de lubrification adapté, les frottements très importants exercés par les outils de mise en forme sur la surface de la tôle provoquent, à la surface de la tôle, de la poudre ou des particules à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement. L'accumulation et/ou l'agglomération de ces particules ou de cette poudre dans les outils de mise en forme peuvent provoquer l'endommagement des pièces formées, par formation de picots et/ou de strictions.

20 En outre, en raison du coefficient de frottement élevé qui caractérise le glissement d'une surface zinguée en contact avec la surface d'un outil de mise en forme, la tôle risque de se rompre en cas de glissement insuffisant de la tôle dans l'emprise de l'outil de mise en forme. Ces ruptures peuvent apparaître, même en appliquant à la surface de la tôle un film d'huile avec un grammage suffisant, soit supérieur à  $1 \text{ g/m}^2$ , car il n'est pas possible de conserver à la surface de la tôle une répartition homogène du film d'huile. Ceci est du au phénomène de démouillage qui correspond à la présence de zones présentant un déficit d'huile.

30 Cependant, le fait de déposer à la surface de la tôle un film d'huile relativement épais pose des problèmes de pollution des ateliers et des outils d'emboutissage, et impose l'utilisation de quantités importantes de produits dégraissants pour nettoyer la tôle ainsi que des moyens importants pour traiter les effluents issus du nettoyage.

Par ailleurs, les déficits d'huile dans certaines zones du film d'huile dus au phénomène de démouillage, sont également responsables d'une moindre protection temporaire contre la corrosion de la tôle d'acier lors de son stockage.

5 La présente invention a donc pour but de proposer une solution de traitement qui, appliquée à la surface d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc ou de ses alliages, permette de réduire la dégradation de la surface zinguée de cette tôle lors de sa mise en forme, de réduire la quantité d'huile de lubrification à déposer sur la tôle avant sa mise  
10 en forme, et d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de la tôle.

A cet effet, l'invention a pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses  
15 alliages, en vue de réduire la formation de poudre ou de particules métalliques à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement lors de la mise en forme de ladite tôle.

On entend par revêtement métallique à base d'alliage de zinc, un revêtement de zinc comprenant un ou plusieurs éléments d'alliage, comme par  
20 exemple et à titre non limitatif, le fer, l'aluminium, le silicium, le magnésium, et le nickel.

Selon l'invention, on préfère l'utilisation d'une tôle d'acier revêtue d'un revêtement de zinc quasiment pur.

Lorsque l'on traite la surface d'une tôle d'acier revêtue par un revêtement  
25 métallique à base de zinc ou de ses alliages, au moyen d'une solution de traitement aqueuse conforme à l'invention, il se forme à la surface de la tôle une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc à la fois suffisamment épaisse et adhérente. En revanche, on ne parvient pas à former une telle couche lorsque la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  est inférieure à 0,01 mol/l,  
30 mais on constate aussi qu'une concentration trop élevée n'améliore pas sensiblement la vitesse de dépôt et peut même la diminuer légèrement.

Dans un premier mode de réalisation de l'invention, la solution de traitement s'applique de manière classique, par exemple au trempé, par

aspersion ou par enduction, aussi bien sur des tôles électrozinguées que sur des tôles galvanisées au trempé.

Dans un mode de réalisation préféré, la solution aqueuse de traitement contient en outre des ions  $\text{Zn}^{2+}$  à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, lesquels permettent d'obtenir un dépôt plus homogène.

On prépare par exemple la solution de traitement par dissolution de sulfate de zinc dans de l'eau pure ; on utilise par exemple du sulfate de zinc heptahydraté ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ) ; la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  est alors égale à celle des anions  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Le pH de la solution de traitement correspond de préférence au pH naturel de la solution, sans addition de base ni d'acide ; la valeur de ce pH est généralement comprise entre 5 et 7.

Pour réduire au maximum, la formation de poudre ou de particules de zinc ou de ses alliages issus de la dégradation du revêtement de la tôle lors de sa mise en forme, on applique la solution de traitement à la surface de la tôle dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajustés pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à  $0,5 \text{ mg/m}^2$ . En effet, lorsque la quantité en soufre est inférieure à  $0,5 \text{ mg/m}^2$ , l'amélioration de la dégradation du revêtement est moins sensible.

Ainsi, le temps de contact de la solution de traitement avec la surface zinguée est compris entre 2 secondes et 2 minutes, et la température de la solution de traitement est comprise entre 20 et  $60^\circ\text{C}$ .

De préférence, la solution de traitement utilisée contient entre 20 et 160 g/l de sulfate de zinc heptahydraté, correspondant à une concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et une concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  comprises entre 0,07 et 0,55 mol/l. En effet, il a été constaté que, dans ce domaine de concentrations, la vitesse de dépôt était peu influencée par la valeur de la concentration.

Avantageusement, la solution de traitement est appliquée dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, et de concentrations en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajustées pour former une couche

à base d'hydroxysulfate et de sulfate présentant une quantité de soufre comprise entre 3,7 et 27 mg/m<sup>2</sup>.

Selon une variante de l'invention, la solution de traitement contient un agent oxydant du zinc, comme l'eau oxygénée. Cet agent oxydant peut avoir un effet accélérateur d'hydroxysulfatation et de sulfatation très marqué à faible concentration. On a constaté que l'addition de seulement 0,03%, soit  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/litre, d'eau oxygénée, ou de  $2 \cdot 10^{-4}$  mole/litre de permanganate de potassium dans la solution permettait de doubler (approximativement) la vitesse de dépôt. On a constaté, au contraire, que des concentrations 100 fois supérieures ne permettaient plus d'obtenir cette amélioration de la vitesse de dépôt.

Après application de la solution de traitement et avant séchage, la couche déposée sur la tôle est adhérente; Le séchage est ajusté pour éliminer l'eau liquide résiduelle du dépôt.

Entre l'étape d'application et l'étape de séchage, on rince de préférence la tôle de manière à éliminer la partie soluble du dépôt obtenu; l'absence de rinçage et l'obtention d'un dépôt partiellement solubilisable à l'eau qui en résulte ne sont pas très préjudiciables à la réduction de la dégradation du revêtement zingué lors de la mise en forme de la tôle, du moment que le dépôt obtenu comprend bien une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc insoluble à l'eau au contact de la tôle.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, la solution aqueuse de traitement comprenant une concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  supérieure ou égale à 0,01 mol/l est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.

Si le pH de la solution est inférieur à 12, on ne forme pas d'hydroxysulfates adhérents sur la surface à traiter. Si le pH de la solution est supérieur ou égal à 13, l'hydroxysulfate se re-dissout et/ou se décompose en hydroxydes de zinc.

Lorsqu'on utilise du sulfate de sodium dans la solution de traitement, si la concentration en sulfate de sodium est inférieure à 1,4 g/l dans la solution,



on observe peu de formation d'hydroxysulfates sur la surface ; de façon plus générale, il importe donc que la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  soit supérieure ou égale à 0,01 moles par litre, et de préférence supérieure ou égale à 0,07 mol/l.

5 En outre, la concentration en ions sulfates est préférentiellement inférieure ou égale à 1 mole/litre ; dans le cas de l'utilisation de sulfate de sodium, à des concentrations supérieures à 142 g/l (équivalent à 1 mole  $\text{SO}_4^{2-}$  /litre), par exemple 180 g/l, on observe une diminution du rendement de formation de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc.

10 On a constaté que la réduction de la dégradation du revêtement zingué de la tôle lors de sa mise en forme n'était obtenue que si l'épaisseur de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc déposée correspondait à plus de 0,5 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre, de préférence au moins 3,5 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre.

15 On a constaté à l'inverse que la réduction de la dégradation du revêtement zingué diminuait si la quantité de soufre dans la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc déposée dépassait largement 30 mg/m<sup>2</sup>, du fait, semble-t-il, de la dégradation de l'adhérence de cette couche.

20 Ainsi, pour obtenir une réduction de la détérioration du revêtement zingué significative, il convient que la quantité totale d'hydroxysulfates et de sulfates déposée soit supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup> et inférieure ou égale à 30 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre, de préférence comprise entre 3,5 et 27 mg/m<sup>2</sup> en équivalent soufre.

25 Le zinc nécessaire à la formation du dépôt à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc provient de la dissolution anodique du zinc sous l'effet de la polarisation de la surface zinguée.

Il convient donc que la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, soit ajustée de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont  
30 la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.

Ainsi, de préférence, la densité de charge appliquée est de préférence comprise entre 10 et 100 C/dm<sup>2</sup> de surface à traiter.

Si la densité de charge dépasse  $100 \text{ C/dm}^2$ , on constate que la quantité de soufre déposée sur la surface n'augmente plus et même diminue.

Grâce à la polarisation anodique de la surface zinguée à traiter, on assiste à une dissolution rapide du zinc à proximité immédiate de la surface zinguée, ce qui favorise la précipitation de sels de zinc sur cette surface.

Ainsi, pour réaliser ce traitement de manière aussi productive que possible avec un rendement faradique satisfaisant, il convient d'effectuer le dépôt de la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc sous une densité de courant de polarisation élevée, notamment supérieure à  $20 \text{ A/dm}^2$  et, par exemple de  $200 \text{ A/dm}^2$ .

Pour une densité de courant inférieure ou égale à  $20 \text{ A/dm}^2$ , le rendement de dépôt est très faible et la quantité en soufre dans la couche déposée ne permet pas d'obtenir une réduction significative de la dégradation du revêtement de zinc de la tôle lors de sa mise en forme.

Comme contre-électrode, on peut utiliser une cathode en titane.

La température de la solution de traitement est généralement comprise entre  $20^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$ . De préférence, on procède à une température supérieure ou égale à  $40^\circ\text{C}$ , de manière à augmenter la conductivité de la solution et à diminuer les pertes ohmiques.

La vitesse de circulation de la solution à la surface de la tôle n'a pas, ici, d'incidence déterminante sur le traitement selon l'invention.

Après formation de la couche à base d'hydroxysulfate et de sulfate sur la surface, on rince abondamment la surface traitée à l'eau déminéralisée. Cette étape de rinçage est importante pour éliminer les réactifs alcalins à la surface du dépôt, qui causeraient des problèmes de corrosion.

L'invention a également pour objet un procédé de lubrification d'une tôle d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :

- on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis

- on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur ou égal à  $1 \text{ g/m}^2$ .

On applique le film d'huile lubrifiante avec un grammage préférentiel compris entre  $0,2$  et  $0,5 \text{ g/m}^2$ , car ce grammage est suffisant pour obtenir une  
5 excellente protection temporaire contre la corrosion et éviter tout risque de pollution des ateliers et des outils de mise en forme.

Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement comprenant des ions sulfates à une concentration supérieure ou égale à  $0,01 \text{ mol/l}$ , pour améliorer la protection temporaire contre la corrosion  
10 d'une tôle d'acier revêtue d'une couche métallique à base de zinc ou de ses alliages.

L'application de cette solution aqueuse de traitement sur la tôle d'acier est réalisée selon les modes de réalisation décrits dans les paragraphes concernant l'utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des  
15 ions sulfates pour traiter une tôle d'acier zinguée en vue de réduire la dégradation du revêtement de zinc lors de sa mise en forme. A cet effet, on se reportera aux paragraphes y relatifs.

Comme on le verra dans les exemples illustrant l'invention, les inventeurs ont montré que la protection temporaire contre la corrosion d'une  
20 tôle d'acier zinguée d'abord traitée par une solution de traitement conforme à l'invention, puis revêtue d'un film d'huile était très supérieure, à celle d'une tôle d'acier zinguée non préalablement traitée.

L'invention va à présent être illustrée par des exemples donnés à titre  
25 indicatif, et non limitatif, et en référence aux figures annexées sur lesquelles :

- la figure 1, en référence à l'exemple 2, illustre les résultats des tests de frottement effectués sur différentes éprouvettes de tôle traitées selon l'invention ou non traitées,
- la figure 2, en référence à l'exemple 3, illustre les résultats des tests  
30 de corrosion en humidotherme effectués sur différentes éprouvettes de tôle traitées selon l'invention ou non traitées.

### 1. Réduction de la formation de poudre ou de particules de revêtement lors de l'emboutissage d'une tôle zinguée

On découpe des éprouvettes dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur  
5 chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

On a préparé une solution aqueuse de traitement conforme à l'invention, préparée avec 125 g/l sulfate de zinc heptahydraté  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ .

On a ensuite appliqué cette solution de traitement sur une partie des  
10 éprouvettes par aspersion de la solution de traitement, à une température de 40°C. Après un temps de contact de la solution avec la tôle de 3 à 4 s, la tôle traitée est essorée puis séchée.

Puis on a appliqué sur la couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc formée à la surface des éprouvettes de tôle d'acier zingué, un  
15 film d'huile de lubrification pouvant être soit l'huile QUAKER 6130 (de la société Quaker), soit l'huile FUCHS 4107S (de la société Fuchs), avec un grammage de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Une autre partie des éprouvettes n'ayant pas été traitée préalablement avec la solution de traitement conforme à l'invention, a été huilée soit avec  
20 l'huile QUAKER 6130, soit avec l'huile FUCHS 4107S également avec un grammage de 1,5 g/m<sup>2</sup>.

Les deux séries d'éprouvettes ont ensuite subi un test de déformation contrôlé au moyen d'une presse comprenant un poinçon, une matrice et un serre-flan, recréant en laboratoire les contraintes subies par la tôle lors de  
25 l'opération d'emboutissage, notamment dans les rayons de matrice et/ou dans les joncs de retenue qui équipent les outils d'emboutissage. Différentes forces de serrage du serre-flan ont été appliquées sur les éprouvettes testées.

Chacune des éprouvettes des deux séries a été pesée avant l'opération d'huilage, puis en fin de test après déshuilage, au moyen d'une balance  
30 précise à 0,0001 gramme. La différence de masse mesurée a été ramenée à une perte de masse au mètre carré, en prenant en compte la surface affectée par le frottement lors de la simulation de l'emboutissage de l'éprouvette, identique pour chacune des éprouvettes.

Par ailleurs, après avoir mis en forme une éprouvette et avant de mettre en forme l'éprouvette suivante, la presse a été essuyée de manière à identifier la poudre ou les particules de revêtement de zinc perdues par l'éprouvette dans la presse.

5 Les résultats de perte de masse des éprouvettes après emboutissage, ainsi que l'identification de la poudre et/ou des particules de zinc issues du revêtement sont regroupés dans le tableau 1. L'identification des particules et/ou de la poudre est cotée de la manière suivante selon une échelle allant de 1 à 4, avec :

10 cotation 1 : très peu de particules ou de poudre,  
 cotation 2 : peu de particules ou de poudre,  
 cotation 3 : beaucoup de particules ou de poudre, et  
 cotation 4 : niveau très élevé de particules ou de poudre.

Tableau 1 : résultats des essais

	Quantité de l'huile (1,5 g/m <sup>2</sup> /face)	Forces de serrage (daN)	Perte de masse (g/m <sup>2</sup> )	Identification sur outils	
				poudre	particules
Tôle d'acier revêtue d'un film d'huile lubrifiante	huile QUAKER	400	0,63 ± 0,04	3	3
	huile FUCHS	400	0,55 ± 0,04	3	3
Tôle d'acier revêtue d'une couche d'hydroxy- sulfate, et d'un film d'huile lubrifiante	huile QUAKER	400	0,12 ± 0,1	2	1
		750	0,22 ± 0,1	3	1 à 2
	huile FUCHS	750	0,20 ± 0,1	3	1

15 Les pertes de masse mesurées ainsi que les quantités de poudre et particules observées lors de l'essuyage des outils montrent que la perte de matière du revêtement de zinc, due au passage de la tôle d'acier zinguée sur le poinçon, est significativement diminuée lorsque la tôle a été traitée avec la  
 20 solution de traitement conforme à l'invention préalablement à son huilage.

## **2. Diminution de l'effet du démouillage, effet sur le comportement tribologique – Test de frottement**

25 On découpe des éprouvettes de 1 cm<sup>2</sup> dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur

chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

On traite une partie de ces éprouvettes avec une solution de traitement conforme à l'invention, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc. Puis on applique sur cette couche un film d'huile de lubrification (huile QUAKER 6130) avec des quantités comprises entre 0,25 et 2,5 g/m<sup>2</sup>.

Une autre partie des éprouvettes a été huilée de la même façon que précédemment, mais n'a pas été traitée au préalable par la solution de traitement conforme à l'invention.

Puis on procède à la caractérisation en frottement de chacune des éprouvettes en utilisant un appareil de test de tribologie, de la manière suivante :

L'appareil de test est un tribomètre plan-plan connu en lui-même. Les éprouvettes à tester sont serrées selon une force de serrage  $F_s$  entre deux plaquettes en acier rapide offrant une surface d'appui (ou de glissement) sur les éprouvettes. On mesure le coefficient de frottement  $N$ , tout en déplaçant l'éprouvette par rapport aux plaquettes sur une course  $D$  totale de 180 mm et à la vitesse de 10 mm/ $F_s$  en augmentant progressivement la force de serrage  $F_s$ .

On peut alors tracer une courbe d'évolution du coefficient de friction en fonction de la force de serrage  $F_s$ , avec un grammage d'huile de lubrification donné (voir figure 1).

Les différentes courbes sont repérées par les symboles suivants :

⊕ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

× : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

● : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 2,5 g/m<sup>2</sup>/face

■ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

▲ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

♦ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 2,5 g/m<sup>2</sup>/face

Sur le tableau 2, on a fait figurer, pour chacune des éprouvettes testées, une valeur moyenne du coefficient de frottement pour une force de serrage  $F_s$  donnée.

5 Tableau 2

Force de serrage (MPa)	Coefficient de friction					
	Grammage d'huile de la tôle traitée selon l'invention			Grammage d'huile de la tôle non traitée		
	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )	2,5 (g/m <sup>2</sup> )	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )	2,5 (g/m <sup>2</sup> )
30	0,13	0,12	0,12	0,20	0,15	0,15
50	0,11	0,11	0,11	0,20	0,17	0,17

Les résultats obtenus montrent qu'une diminution du grammage d'huile entraîne une augmentation importante du coefficient de frottement en absence d'application de la solution de traitement conforme à l'invention préalablement à l'application du film d'huile.

En revanche lorsque la solution de traitement conforme à l'invention a été appliquée sur la tôle zinguée préalablement à l'application du film d'huile de lubrification, les coefficients de frottement obtenus sont très faibles, même avec des grammages d'huile inférieurs à 0,5 g/m<sup>2</sup>.

15

### **3. Diminution de l'effet du démouillage, effet sur la protection temporaire contre la corrosion**

On découpe des éprouvettes dans une tôle d'acier, de nuance dite "acier calmé à l'aluminium" de qualité ES, d'épaisseur 0,7 mm, revêtue sur chacune de ses faces par un revêtement de zinc réalisé au trempé à chaud dans un bain de zinc.

On traite une partie de ces éprouvettes avec une solution de traitement conforme à l'invention, dans les mêmes conditions que celles indiquées dans l'exemple 1, de manière à former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc. Puis on applique sur cette couche un film d'huile de

25

lubrification (huile QUAKER 6130) avec des grammages compris entre 0,25 et 1,0 g/m<sup>2</sup>.

Une autre partie des éprouvettes a été huilée de la même façon que précédemment, mais n'a pas été traitée au préalable par la solution de traitement conforme à l'invention.

Les huiles de lubrification appliquées sur les tôles d'acier revêtues d'une couche métallique à base de zinc garantissent une protection contre la corrosion pendant le laps de temps compris entre la fabrication des tôles et leur mise en oeuvre par exemple par emboutissage.

La conformité du produit livré sur ce point est vérifiée au travers des résultats d'un test de corrosion humidotherme accéléré.

A cet effet les éprouvettes à tester sont placées dans une enceinte climatique correspondant à la norme DIN 50017, ce qui simule les conditions de corrosion d'une spire extérieure de bobine de tôle ou d'une tôle découpée en feuille pendant le stockage.

Le détail du cycle (un cycle = 24 heures) en humidotherme est décrit ci-dessous :

- 8 h à 40°C et 95-100% de RH (humidité relative)

- 16 h à 20°C et 75% de RH.

Les éprouvettes sont suspendues individuellement verticalement.

Le résultat du test, figurant dans le tableau 3, s'obtient en relevant le nombre de cycles successifs avant qu'apparaissent les traces de corrosion sur l'éprouvette.

On peut alors tracer une courbe d'évolution du pourcentage de rouille blanche en fonction du nombre de cycles pour chacune des éprouvettes testées (cf figure 2).

Les différentes courbes sont repérées par les symboles suivants :

+ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face

\* : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,5 g/m<sup>2</sup>/face



- ▲ : tôle traitée selon l'invention, puis revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face
- ◆ : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,25 g/m<sup>2</sup>/face
- : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 0,5 g/m<sup>2</sup>/face
- 5 ● : tôle non traitée revêtue d'un film d'huile QUAKER 6130 de 1,0 g/m<sup>2</sup>/face

Tableau 3

Nombre de cycles	% de rouille					
	Grammage d'huile de la tôle traitée selon l'invention			Grammage d'huile de la tôle non traitée		
	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	0,5 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )	0,25 (g/m <sup>2</sup> )	0,5 (g/m <sup>2</sup> )	1,0 (g/m <sup>2</sup> )
0,5	5 %	0 %	0 %	60 %	20 %	0 %
1,5			0 %	85 %		2 %
2,5		2 %	0 %			2 %
3,5	20 %	2 %	0 %			2 %
4,5	30 %		0 %		40 %	2 %
5,5	55 %		0 %		50 %	2 %
8,5		12 %	0 %		65 %	2 %

- 10 Il a été constaté qu'il était possible d'améliorer de façon très significative la protection temporaire contre la corrosion des tôles d'acier zinguées sur laquelle une solution de traitement conforme à l'invention a été appliquée avant l'application du film d'huile de lubrification, et cela même lorsque le grammage d'huile est inférieur à 1 g/m<sup>2</sup>.

### REVENDEICATIONS

- 5 1. Utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue de réduire la formation de poudre ou de particules métalliques à base de zinc ou de ses alliages générées par la dégradation du revêtement lors de la  
10 mise en forme de ladite tôle.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution aqueuse de traitement contient en outre des ions zinc  $\text{Zn}^{2+}$  à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l,
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la solution  
15 de traitement est appliquée à la surface de la tôle dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajustés pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.
- 20 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la concentration en ions  $\text{Zn}^{2+}$  et la concentration en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  sont comprises entre 0,07 et 0,55 mol/l.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le pH de la solution de traitement est compris entre 5 et 7.
- 25 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la solution de traitement est appliquée dans des conditions de température, de temps de contact avec la surface zinguée, de concentrations en ions  $\text{SO}_4^{2-}$  et en ions  $\text{Zn}^{2+}$  ajustées pour former une couche d'hydroxysulfate et de sulfate présentant une quantité en soufre  
30 comprise entre 3,7 et 27 mg/m<sup>2</sup>.
7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est

séchée, après avoir été éventuellement rincée pour éliminer la partie soluble de la couche d'hydroxysulfate et de sulfate.

8. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution de traitement est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.
9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.
10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9, dans laquelle la concentration en ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est supérieure à 0,07 mol/l.
11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle, dans laquelle la densité de charges électriques est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est comprise entre 3,7 et 27 mg/m<sup>2</sup>.
12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la densité de courant de polarisation appliquée pendant le traitement est supérieure à 20 A/dm<sup>2</sup>.
13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est rincée puis séchée.
14. Procédé de lubrification d'une tôle d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :
  - on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis
  - on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur ou égal à 1 g/m<sup>2</sup>.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le grammage du film d'huile est compris entre 0,2 et 0,5 g /m<sup>2</sup>.

- séchée, après avoir été éventuellement rincée pour éliminer la partie soluble de la couche d'hydroxysulfate et de sulfate.
8. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la solution de traitement est appliquée sous polarisation anodique, et le pH de la solution de traitement est supérieur ou égal à 12, et inférieur à 13.
  9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle la densité de charges électriques, circulant pendant le traitement au travers de la surface de la tôle, est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est supérieure ou égale à 0,5 mg/m<sup>2</sup>.
  10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9, dans laquelle la concentration en ion SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> est supérieure à 0,07 mol/l.
  11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, dans laquelle, dans laquelle la densité de charges électriques est ajustée pour former une couche à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc dont la quantité en soufre est comprise entre 3,7 et 27 mg/m<sup>2</sup>.
  12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, dans laquelle la densité de courant de polarisation appliquée pendant le traitement est supérieure à 20 A/dm<sup>2</sup>.
  13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, dans laquelle, après l'application de la solution de traitement sur la tôle, ladite tôle est rincée.
  14. Procédé de lubrification d'une tôle d'acier revêtue d'une couche constituée par un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, et dans lequel :
    - on revêt ladite tôle d'une couche supérieure à base d'hydroxysulfate de zinc et de sulfate de zinc, ladite couche supérieure ayant été obtenue par l'utilisation d'une solution de traitement telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 13, puis
    - on applique un film d'huile de lubrification sur la couche supérieure avec un grammage inférieur ou égal à 1 g/m<sup>2</sup>.
  15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le grammage du film d'huile est compris entre 0,2 et 0,5 g /m<sup>2</sup>.

16. Utilisation d'une solution aqueuse de traitement contenant des ions sulfates  $\text{SO}_4^{2-}$  à une concentration supérieure ou égale à 0,01 mol/l, pour traiter la surface d'une tôle d'acier revêtue sur au moins une de ses faces, d'un revêtement métallique à base de zinc ou de ses alliages, en vue d'améliorer la protection temporaire contre la corrosion de ladite tôle.
- 5

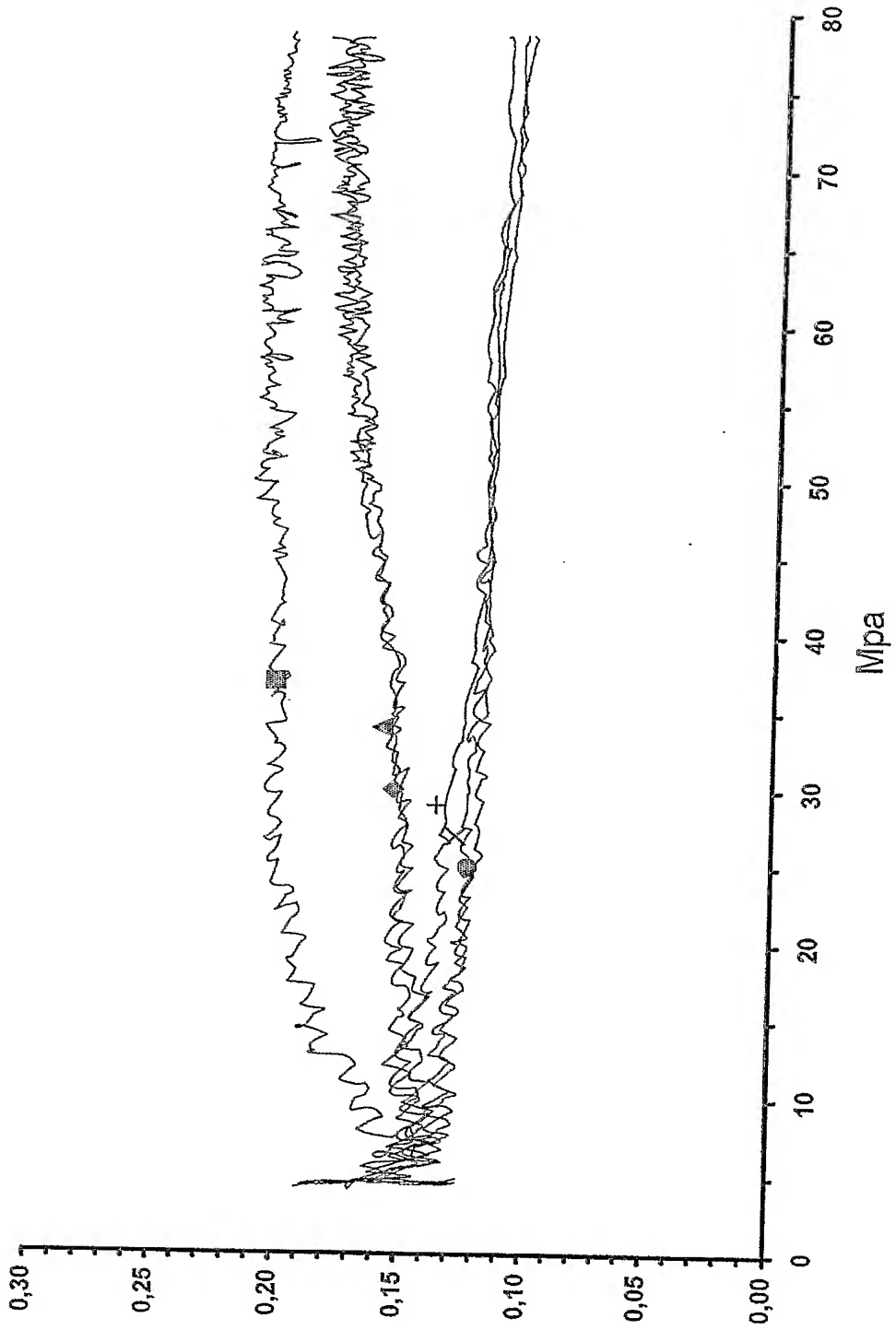


Figure 1

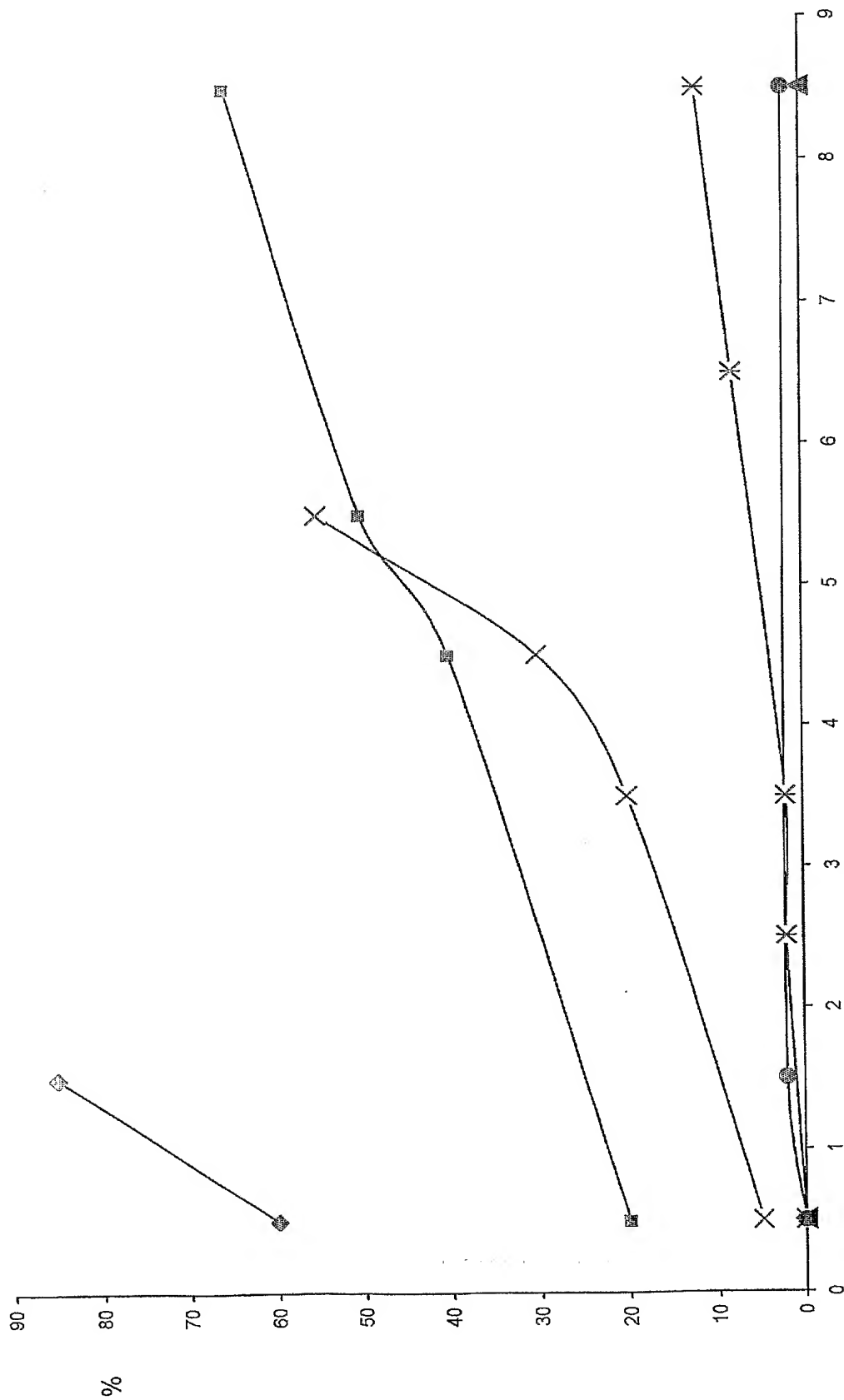
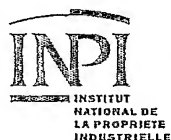


Figure 2



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		USI 03/055	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) TRAITEMENT DE SURFACE PAR HYDROXYSULFATE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> USINOR S.A. Immeuble "La Pacific" La Défense 7 11/13 Cours Valmy 92800 PUTEAUX (France)			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BELLO	
Prénoms		Alain	
Adresse	Rue	7 rue du lion	
	Code postal et ville	57330	HETTANGE-GRANDE (France)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		JACQUESON	
Prénoms		Eric	
Adresse	Rue	8 rue des Loges	
	Code postal et ville	57000	METZ
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ARNOUX	
Prénoms		Claude	
Adresse	Rue	2 rue de Bourgogne	
	Code postal et ville	57190	FLORANGE (France)
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 22 décembre 2003 Sophie PLAISANT			



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		USI 03/055	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>			
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) TRAITEMENT DE SURFACE PAR HYDROXYSULFATE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> USINOR S.A. Immeuble "La Pacific" La Défense 7 11/13 Cours Valmy 92800 PUTEAUX (France)			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PETITJEAN	
Prénoms		Jacques	
Adresse	Rue	7 Impasse du Rhône	
	Code postal et ville	57110	THIONVILLE (France)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 22 décembre 2003 Sophie PLAISANT			

FR 0104/003208

